

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-153904

(43)Date of publication of application : 13.06.1990

(51)Int.Cl. C08F 8/48
C08F 22/40

(21)Application number : 01-188580 (71)Applicant : KYOWA GAS CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1989 (72)Inventor : AKIYAMA KAZUHIKO
ITAGAKI YOSHIHIRO
MURATA YOSHIFUMI

(30)Priority

Priority number : 63182961 Priority date : 22.07.1988 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF NOVEL IMIDIZED ACRYLIC RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject product useful for car parts, etc., having excellent transparency and heat resistance by mixing acrylic amide and methyl methacrylate, copolymerizing and imidizing in the presence of basic catalyst.

CONSTITUTION: (A) Acrylic amide expressed by the formula $\text{CH}_2=\text{CR}_1(\text{Y})$ [R_1 is H or methyl, Y is CONHR_2 (R_2 is H, alkyl, aryl or aralkyl)] is copolymerized with (B) methyl methacrylate in methanol solvent and in the presence of radical polymerization catalyst. In said process, component B of 0.5–10 times mol is used to component A and a part of the component B is previously mixed with the component A, then copolymerization is performed with adding remain of the component B, thus imidizing reaction is performed in the presence of basic catalyst and acrylic amide unit in the copolymer is substantially completely changed to glutarimide unit to afford the aimed resin. Besides, methanol containing $\leq 30\text{wt.\%}$ water is preferably used as a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-153904

⑥Int.Cl.³
C 08 F 8/48
22/40識別記号 MHX
厅内整理番号 7921-4 J

④公開 平成2年(1990)6月13日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑤発明の名称 新規なイミド化アクリル樹脂の製造法

②特 願 平1-188580

②出 願 平1(1989)7月20日

優先権主張 ②昭63(1988)7月22日 ③日本(JP) ④特願 昭63-182961

⑦発明者 秋山 和彦 新潟県北蒲原郡中条町協和町4番7号 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑦発明者 板垣 善弘 新潟県北蒲原郡中条町協和町4番7号 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑦発明者 村田 好史 新潟県北蒲原郡中条町協和町4番7号 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑦出願人 協和ガス化学工業株式会社 東京都中央区日本橋3丁目8番2号

明細書

1. 発明の名称

新規なイミド化アクリル樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1(\text{Y})$ (式中、 R_1 は水素またはメチル基を示し、 Y は CONHR_2) ただし、 R_2 は水素、 アルキル基、 アリール基、 アラルキル基を示す。) で表わされるアクリル系アミドとメタクリル酸メチルとをメタノール溶媒中でラジカル重合触媒の存在下に共重合するにあたり、 アクリル系アミドに対して 0.5 ~ 1.0 倍モルのメタクリル酸メチルの一部を予めアクリル系アミドと混合し、 その残りを供給しながら共重合した後、 塩基性触媒の存在下でイミド化反応を行い、 共重合体中のアクリル系アミド単位をグルタルイミド単位に実質的に完全に変換することを特徴とする新規なイミド化アクリル樹脂の製造法。

(2) 溶媒として、 水を 30wt% 以下含有したメタノールを用いる、 請求項 1 における新規なイミド化アクリル樹脂の製造法。

(3) アクリル系アミドの重合率を少なくとも 90 モル% 以上になるように重合反応を進めた後、 イミド化反応を行う、 請求項 1 または 2 における新規なイミド化アクリル樹脂の製造法。

(4) アクリル系アミドの重合温度を 80 ~ 150 ℃ とする、 請求項 1 ~ 3 における新規なイミド化アクリル樹脂の製造法。

(5) イミド化反応を 80 ~ 150 ℃ で行う、 請求項 1 ~ 3 における新規なイミド化アクリル樹脂の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は透明性および耐熱性の優れたイミド化アクリル樹脂の製造法に関する。

〔従来の技術〕

近年、 電気部品や工業部品特に車両部品などの用途においてアクリル樹脂の耐熱性向上に対する要求が強くなりつつある。

メタクリル樹脂の耐熱性を向上させる従来の技術としてメタクリル系重合体をイミド化する方法

が知られている。例えば、日本特許第1363497によれば実質的に無水状態において押出機中でアクリル系重合体とアンモニアまたは第一級アミンとを約200℃～450℃の温度において反応させイミド単位を含むDMFに可溶なイミド化アクリル樹脂の製法が知られている。しかしながらこの方法は非常に特殊な構造の押出機を用いて、しかも実質的に無水の条件を維持して製造する方法であり、高価な装置経費と非常にわずらわしい条件の維持が要求されるばかりでなく、部分的にイミド化されたアクリル樹脂を製造する場合、得られる生成物が組成的に不均一になりやすいという問題がある。また実質的に無水の条件維持に注意をはらっても、生成物中に酸および酸無水物の副生が避けられず、そのために生成物の流動性が低下し、また吸収率が増大するという問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、このような事情のもとで、反応試薬としてアンモニアまたは第一級アミンを使用することなく、一般的な装置である槽型反応器

を用い、実質的に生成ポリマー中に酸および酸無水物の副生がなく高品質の透明なイミド化アクリル樹脂を工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

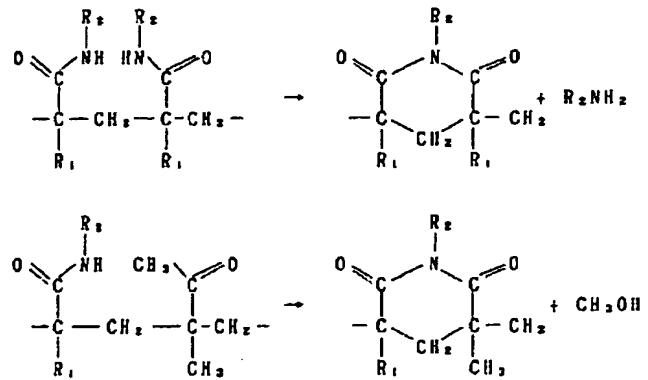
上記目的は、本発明によりすなわち

一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1(\text{Y})$ （式中、 R_1 は水素またはメチル基を示し、Yは CONHR_2 。ただし、 R_2 は水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。）で表わされるアクリル系アミドとメタクリル酸メチルとを、水を30wt%以下含有するメタノール溶媒中でラジカル重合触媒の存在下に共重合するにあたり、アクリル系アミドに対して0.5～1.0倍モルのメタクリル酸メチルの一部を予めアクリル系アミドと共に該溶媒中に加えて混合溶解し、その残りのメタクリル酸メチルを供給しながら共重合した後、塩基性触媒の存在下でイミド化反応を行い、共重合体中のアクリル系アミド単位をグルタルイミド単位に実質的に完全に変換することにより達成される。

また、上記目的は、前記方法においてアクリル系アミドの重合率を少なくとも90モル%以上になるように重合反応を進めた後、イミド化反応を行うことにより達成される。

さらに、上記目的は、前記の方法等において、アクリル系アミドの重合温度を80～150℃とすること、イミド化反応を80～150℃で行うこと等により達成することができる。

一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1(\text{Y})$ （式中、 R_1 は水素またはメチル基を示し、Yは CONHR_2 。ただし、 R_2 は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。）で表わされるアクリル系アミドとメタクリル酸メチルはイミド形成性基となる原料単量体であって同一ポリマー鎖の中に異なる3個炭素原子で隔てられた2個の官能基Yまたは官能基Yとメタクリル酸メチルに由来するエステル基の間で次の反応により6員環イミド基が形成される。



ここで R_1 、 R_2 は上記のとおりであるが、 R_2 は特に水素、メチル、エチル、シクロヘキシル基である場合が好適であり、さらに好適なのは水素の場合である。また使用するメタクリル酸メチルの0.1倍モル以下の量でアクリル酸エステル類および芳香族ビニル化合物を併用してもよい。0.1倍モル以上の量でアクリル酸エステル類および芳香族ビニル化合物を併用すると、アミド基の残存や生成ポリマーの熱変形温度の低下をもたらすので好ましくない。

本発明において、最も特徴とするところは、重合反応およびイミド化反応の溶媒として微量乃至少量の水を含有してもよいメタノールを使用することであるが、それは以下に述べるようにきわめて重要な意義を有している。

第一に、後で詳しく説明するイミド化反応の有効な触媒である塩基性触媒に対して十分な溶解力を有すること。

第二に、水分の混入があってもメタノールの存在で酸あるいは酸無水物の副生を完全に防止できること。

第三に、他のアルコール類を用いた場合、メタクリル酸メチルのエステル基が溶媒のアルコールとエステル交換反応を起し生成ポリマーの熱変形温度を低下させたりするし、また多価アルコールやそのエステル化物を用いた場合には、架橋構造が生成し流動性を失うことがあるが、メタノールの場合はメチルエステル基を維持できること。

第四に、特に好ましいアクリル系アミドであるメタクリルアミドまたはアクリルアミドを使用す

る場合、これらはメタクリル酸メチルに溶解せず、溶媒を使用しなければ均一な組成の共重合体は生成しないが、水を30%以下含有するメタノールは両者を溶解して均一溶液にできる。またメタクリルアミドおよびアクリルアミドは純粹な状態では結晶質固体であり重合防止剤が有効に作用できず保存中に一部がポリマー化しやすい。このホモポリマーは少量でも目的物質であるイミド化アクリル樹脂の透明性を著しく損うものである。メタクリルアミドやアクリルアミドをメタノール溶液状で保存することは重合防止剤の有効な作用をもたらし保存中の重合を完全に防止できる。

第五に、通常メタノールまたは含水メタノールはポリメタクリル酸メチルを溶解しないと考えられているが、意外にもアクリル系アミドに対して0.5~10倍モルの範囲のメタクリル酸メチルを使用して本発明の方法に従って得られたイミド化する前の共重合体はオートクレーブ中で加圧下にて80℃以上、好ましくは100℃以上に加熱された状態では工業的に実施するに必要な十分に高

濃度において、メタノールまたは水を30wt%まで含有する含水メタノールにはほぼ均一に溶解した状態になることが判明した。生成共重合体が均一に溶解していることは透明なイミド化アクリル樹脂を得るためにきわめて重要な事項である。含水量が30wt%を超えると、該共重合体は、工業的に実施するに必要な十分に高濃度において、均一に溶解せず、透明なイミド樹脂が得られない。

第六に、イミド化反応が完結したポリマーは一般に常温付近ではメタノールまたは含水メタノールに不溶であり、反応液を常温付近まで冷却することでポリマーは反応液から固体状で析出し、汎過等による分離、さらにメタノールによる洗浄を行うことで塩基性触媒が有効に除去され、目的物を容易に回収することができる。

以上述べた第一~第六の理由により、本発明者らが溶媒として水を30wt%以下含有したメタノールが使用できることを見い出したことは本発明においてきわめて重要な意義を有している。

使用するメタノールは無水メタノールでも、ま

た微量(5wt%以下)あるいは少量(5~30wt%)の水分を混入したものでもよく、それにより有害な酸および酸無水物の副生をもたらす恐れはない。重合反応およびイミド化反応において使用する溶媒の量は使用する全单量体の重量の0.1~10倍量、好ましくは0.5~2倍量である。

本発明において使用するラジカル重合触媒としては、例えばジ-tertブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、メチルエチルケトンバーオキサイド、ジ-tertブチルバーフタレート、tertブチルバーベンゾエート、tertブチルバーアセテート等の有機過酸化物、アゾビスイソブタノールジアセテート、1,1アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシパレロニトリル、2-シアノ-2プロピルアゾホルムアミド等のアゾ化合物が挙げられる。これらのラジカル重合触媒は単独でまたは2種類以上混合して使用することができる。

重合度調節剤を使用して所望の重合度に調節することができるが、それにはメルカプタン類が使

用できる。例えば、n-ブチルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、sec-ブチルメルカプタン、sec-ドデシルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、フェニルメルカプタン、チオクレゾール、チオグリコール酸とそのエステル等が挙げられる。

ラジカル重合触媒および重合度調節剤の使用量は、それらの種類、重合温度、重合時間、所望する重合度等に応じて適宜決定される。

本発明における重合工程は半回分法が採用される。アクリル系アミドとメタクリル酸メチルの反応性は一般に異っており、一括して両方の単量体全量を槽型反応器に仕込んで重合する回分式重合法では重合反応の進行とともに、共重合比の異なるポリマーが生成し、イミド化反応を経て得られるイミド化アクリル樹脂の透明性が著しく劣ったものになり、不透明な白濁したポリマーになることもある。この問題を避けて常に一定の共重合比の共重合体を得るために、原理的には流通式の完全

混合槽型反応器を使用すれば可能ではあるが、未反応のアクリル系アミドの残存がイミド化反応工程で著しい着色をもたらすために、その重合率を少なくとも90モル%以上まで高める必要があり、流通式では反応時間が極端に長くなり経済的でない。

半回分法による重合法の採用により透明性に優れるイミド化アクリル樹脂が得られることが本発明者の検討により確認された。本発明の重合工程をさらに詳しく説明する。

例えば、オートクレーブにメタノール、水、アクリル系アミド単量体、ラジカル重合触媒および重合度調節剤そしてメタクリル酸メチルの一部を仕込み均一に溶解する。ここで系内に窒素ガスを導入して酸素を除去することが望ましい。ここで仕込むメタクリル酸メチルとアクリル系アミドのモル比は、所望の共重合体組成比、両単量体の間のその重合温度での混合溶媒中で実測された共重合反応性比 r_1, r_2 （ r_1, r_2 はそれぞれメタクリル酸メチル、アクリル系アミドを指す。）に従

い、計算により決定する。オートクレーブは80～150℃、好ましくは100～120℃の範囲まで昇温して重合を開始する。それとともに定量ポンプを使用して残りのメタクリル酸メチルを連続的に注入する。その注入する速度の設定が透明性の優れるイミド化アクリル樹脂を得るために重要である。その原理は重合反応の進行過程において、常に重合系でのアクリル系アミドとメタクリル酸メチルの両単量体の組成比が最初に仕込んだ両単量体の組成比になるように消費速度の大きいメタクリル酸メチルを追加しながら重合することである。

上述の両単量体の組成比は目的物質であるイミド化アクリル樹脂のグルタルイミド含有量に応じて決定されるものである。また採用した重合系における両単量体の消費速度は予め同一反応条件下回分操作での重合反応にて、例えば反応液中の両単量体の残存量をガスクロ分析法で測定することにより求めることができる。

上述の原理に従えば、重合進行中に供給するメ

タクリル酸メチルの供給速度は重合時間とともに連続的に変化する曲線となるが、実際には、この曲線に近似できる段階的な供給速度の調節でも十分に目的が達成され、透明なイミド化アクリル樹脂を得ることができる。

以上述べた半回分法による重合法を採用して、アクリル系アミドに対して0.5～1.0倍モルの範囲のメタクリル酸メチルの一部を予めアクリル系アミドと混合し、残りを連続的に供給しながら共重合反応を行う。0.5倍モル以下のメタクリル酸メチルを使用した場合は後で詳しく述べるイミド化反応が円滑に進行せず、好ましくないアミド基の残存が起りやすく、また1.0倍モル以上のメタクリル酸メチルを使用するとポリメタクリル酸メチルと比較して、ほとんど耐熱性の向上が得られない。

重合反応においては特にアクリル系アミドの重合率が少なくとも90モル%以上になるまで進めることが望ましい。アクリル系アミド単量体の残存が、1.0モル%以上であると次のイミド化工程

において反応液が黄色に強く着色し、得られるイミド化アクリル樹脂にも着色をもたらすので好ましくない。

重合反応が終了すると、引き続きイミド化反応に進むが、その反応は重合反応槽において、好ましくは別の槽型反応器に反応液を移送して行う。本発明においては前述の2通りのイミド化反応を促進するために塩基性触媒を使用する。塩基性触媒としては無機塩基化合物および有機塩基化合物が挙げられる。無機塩基化合物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、有機塩基化合物としては2-フェニルメチルイミダゾール、グアニジン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]ウンデセン-7などのイミン類、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド等のアルカリ重合アルコキシドが挙げられ、なかでもナトリウムメトキシドが特に好ましい。その添加方法はメタノール溶液にして反応器に圧入する方法が好適である。

塩基性触媒の添加量は重合に供した全单量体重量の0.001~1重量%の範囲の量であり、好ましくは0.01~0.5重量%である。塩基性触媒の添加量が0.001重量%以下の場合、次に述べる好適なイミド化反応温度において反応が円滑に進行しない。また1重量%以上では触媒の回収されたポリマーへの混入量が増加してポリマー品質を劣化させるので好ましくない。

イミド化反応は、塩基性触媒の存在下で80~150℃の温度範囲、好ましくは100~120℃の温度範囲で行う。80℃以下の温度では反応が円滑に進行しないし、また150℃以上の温度でイミド化反応を行うと著しくポリマーが着色するので好ましくない。反応時間は反応温度、塩基性触媒の種類と量、アクリル系アミドの種類と共重合比等により変化するが、共重合体中のアクリル系アミドに由来するアミド基をグルタルイミド基単位に実質的に完全に変換するまで、さらに具体的には、例えば95%以上変換するまで反応を進めるに十分な時間である。反応が不完全でアミ

ド基が残存すると目的物であるイミド化アクリル樹脂の熱安定性、色相を損い、またその吸水率が増加し耐候性も悪化するので好ましくない。イミド化反応の反応率は、例えば生成ポリマーの¹H-NMRスペクトルを測定することで求めることができる。アクリル系アミドとしてメタクリルアミドを用いた場合、d-DMSO中で6.6 ppm付近に残存アミドの吸収が現われ、その積分強度より残存アミド基を定量し反応率を求めることができる。

イミド化反応が完結したポリマーは反応液を常温付近まで冷却することで固化析出するので、母液より分離し、さらに多量のメタノールで洗滌し乾燥することで回収できる。また、使用した塩基性触媒の量が極く少量である場合は反応液をそのまま脱気機能を有する押出機に導き、未反応单量体、溶媒等を除去することにより、ペレット状にて回収することができる。

このようにして得られたイミド化アクリル樹脂はそのままでも、射出成形や押出成形に提供することができるが、必要に応じ、さらに亜りん酸エ

ステル等の熱安定剤やベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系などの光安定剤を添加してもよく、さらに滑剤として流動バラフィン、C₈~C₂₂の高級脂肪酸、C₈~C₂₂の高級脂肪酸の金属塩、エチレンビス脂肪酸アミド、ステアリルアルコールなどの高級脂肪族アルコール、アジピン酸やセバシン酸のジブチルまたはジオクチルエステル、高級脂肪酸のモノ、ジ、トリグリセリドなどを添加してもよい。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、重合体の物性測定は次の方法によった。

(1) 重合体の還元粘度はオストワルド粘度計により重合体濃度0.5 g/dLのジメチルホルムアミド溶液の流動時間(t_s)とジメチルホルムアミドの流動時間(t₀)とを温度25±0.1℃で測定し、t_s/t₀の値から重合体の相対粘度 η_{sp}/η_0 を求め、次式より算出した値である。

$$\text{還元粘度} = (\eta_{sp}/\eta_0 - 1) / 0.5$$

(2) 成形品の全光線透過率(%)はASTM D-1003

法によって測定した。

(3) 熱変形温度はASTM D-648に基いて測定した。

(4) グルタルイミド組成(mole%)は20.0MHz核磁気共鳴スペクトルを用いグルタルイミドに特有な吸収3.57ppmの積分強度をもとに算出した。

(5) 热分解開始温度は热重量测定装置(TGA)を使用して求めた。試料重量5mgでN₂ガス雰囲気中昇温速度10℃/分で昇温し重量減少が始まる温度を热分解開始温度とした。

実施例1

攪拌装置、温度計および定量ポンプを装備した2Lオートクレーブを用い、メタクリル酸メチル28.2g、メタクリルアミド15.2g、メタノール56.5g、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド4.3gおよび*n*-オクチルメルカプタン0.7gを加え、攪拌下に120℃へ昇温し共重合を開始した。重合の進行とともに定量ポンプを用いてメタクリル酸メチル40.0gを3.0mL/分の速度で30分間、2.5mL/分の速度で40分間、2.0mL/分の速度で50分間、1.5mL/分の速度で60

分間、最後に0.5mL/分の速度で40分間と変化させながら連続的に供給して共重合を6時間行った。

引き続き同一装置、同一温度でナトリウムメトキシド1.1g含むメタノール溶液50mLを定量ポンプを用いて供給し攪拌下で1.5時間反応を行った。反応終了後、系内の温度が45℃となつた時に沈澱したポリマーを取り出し、メタノールで洗滌後130℃で1昼夜減圧乾燥を行い重合体を得た。

この反応生成物の赤外吸収スペクトル、¹H-NMRを測定したところ、赤外吸収スペクトルではグルタルイミドのイミド基にもとづく、3250cm⁻¹、3100cm⁻¹、1690cm⁻¹に見られ、さらに¹H-NMRではグルタルイミドプロトンのスペクトルが1.0ppmに、グルタルイミドのメチルプロトンが1.25ppmに見られ、グルタルイミド含有共重合体であることが確認された。また反応しなかつたアミド基の吸収は6.6ppmに現われるはずであるが、検出されなかった。

得られた重合体の物性を第1表に示す。

実施例2

実施例1と同じ装置を用い、メタクリル酸メチル25.7g、メタクリルアミド25.7g、水20gを含有したメタノール79.0g、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド6.5gおよびオクチルメルカプタン1.3gを加え、攪拌下に120℃へ昇温し共重合を開始した。重合の進行とともに定量ポンプを用いてメタクリル酸メチル22.4gを1.5mL/分の速度で60分間、1.0mL/分の速度で60分間、最後に0.5mL/分の速度で180分間と変化させながら連続的に供給して共重合を7時間行った。

引き続き同一装置、同一温度でナトリウムメトキシドを1.1g含むメタノール溶液50mLを定量ポンプを用いて供給し、攪拌下1.5時間反応を行った。反応終了後、系内の温度が45℃となつた時に沈澱したポリマーを取り出し、メタノールで洗滌後、140℃で1昼夜減圧乾燥を行い、重合体を得た。

この反応生成物の赤外吸収スペクトル、¹H-NMRを測定したところ、赤外吸収スペクトルではグルタルイミドのイミド基にもとづく吸収が、3250cm⁻¹、3100cm⁻¹、1690cm⁻¹に見られ、さらに¹H-NMRではグルタルイミドプロトンのスペクトルが1.0ppmに、グルタルイミドのメチルプロトンが1.25ppmに見られ、グルタルイミド含有共重合体であることが確認された。また、6.6ppmに未反応アミド基の吸収が痕跡として認められ、その積分強度から求めたアミド基の反応率は9.9%であった。

得られた重合体の物性値を第1表に示す。熱変形温度は167℃と高く、全光線透過率は90%と透明性に優れたものであった。

実施例3

実施例1と同じ装置を用い、メタクリル酸メチル15.8g、メタクリルアミド26.7g、メタノール78.9g、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド6.1gおよび*n*-オクチルメルカプタン1.2gを加え、攪拌下に120℃へ昇温し共重合を開始し

た。重合の進行とともに定量ポンプを用いてメタクリル酸メチル 154 g を 1.0 ml/分の速度で 100 分、0.5 ml/分の速度で 50 分間と変化ながら連続的に供給して共重合を 7 時間行った。引き続き、同一装置、同一温度でナトリウムメトキシド 1.1 g を含むメタノール溶液 50 ml を定量ポンプを用いて供給し攪拌下で 1.5 時間反応を行った。反応終了後、系内の温度が 45 ℃となつたとき、沈殿したポリマーを取り出し、メタノールで洗浄後、140 ℃で一昼夜減圧乾燥を行い重合体を得た。

この反応生成物の赤外吸収スペクトル、¹H-NMR を測定したところ、グルタルイミド含有共重合体であることが確認された。¹H-NMR の 6.6 ppm に未反応アミド基の吸収が痕跡として認められ、その積分強度から求めたアミド基の反応率は 96 % であった。得られた重合体の物性値を第 1 表に示す。熱変形温度は 193 ℃と極めて高く、全光線透過率も 87 % と透明性に優れるものであった。

実施例 4

タルイミドのイミドに基づく吸収が、3250 cm⁻¹、3100 cm⁻¹、1700 cm⁻¹ に見られ、さらに¹H-NMR ではグルタルイミドプロトンのスペクトルが 1.0 ppm、グルタルイミドのメチルプロトンが 1.25 ppm に見られグルタルイミド含有重合体であることが確認された。また、未反応アミド基の吸収が 6.6 ppm 付近に痕跡として認められ、その積分強度より求めたアミド基の反応率は 96 % であった。

得られた重合体は熱変形温度 129 ℃、全光線透過率 85 % であり、耐熱性、透明性に優れたものであった。

実施例 5

実施例 1 と同じ装置を用い、メタクリル酸メチル 158 g、N-メチルメタクリルアミド 307 g、メタノール 789 g、ジ-ヒーブチルバーオキサイド 6.1 g および n-オクチルメルカプタン 1.2 g を加え、攪拌下に 120 ℃へ昇温し共重合を開始した。重合の進行とともに定量ポンプを用いてメタクリル酸メチル 160 g を 1.0 ml/分の速度で 100 分間、0.5 ml/分の速度で 50

実施例 1 と同じ装置を用い、メタクリル酸メチル 245 g、アクリルアミド 110 g、メタノール 916 g、ジ-ヒーブチルバーオキサイド 5.0 g および n-オクチルメルカプタン 0.8 g を加え攪拌下に 120 ℃へ昇温して共重合を開始した。重合の進行とともに定量ポンプを用いてメタクリル酸メチル 373 g を 2.0 ml/分の速度で 60 分間、1.5 ml/分の速度で 60 分間、1.0 ml/分の速度で 120 分間、0.5 ml/分の速度で 80 分間と変化させながら連続的に供給して共重合を 7 時間行った。

引き続き、同一装置、同一温度でナトリウムメトキシド 1.1 g を含むメタノール溶液 50 ml を定量ポンプを用いて供給し、攪拌下で 1.5 時間反応を行った。反応終了後、系内の温度が 45 ℃となつた時、沈殿したポリマーを取り出し、メタノールで洗浄後、120 ℃で一昼夜減圧乾燥を行い重合体を得た。

この反応生成物の赤外吸収スペクトル、¹H-NMR を測定したところ、赤外吸収スペクトルではグル

分間と変化させながら連続的に供給して共重合を 7 時間行った。

引き続き、同一装置、同一温度でナトリウムメトキシド 1.1 g を含むメタノール溶液 50 ml を定量ポンプを用いて供給し攪拌下 1.5 時間反応を行った。反応終了後、系内の温度が 45 ℃となつた時、沈殿したポリマーを取り出しメタノールで洗浄して 130 ℃で一昼夜減圧乾燥を行い重合体を得た。

この反応生成物の赤外吸収スペクトルではグルタルイミドの特有な吸収が 1660 cm⁻¹、742 cm⁻¹ に見られ、また¹H-NMR ではグルタルイミドのメチルプロトンが 1.25 ppm に見られグルタルイミド含有重合体であることが確認された。重合体の物性を第 1 表に示す。

実施例 6

実施例 1 と同じ装置を用い、メタクリル酸メチル 28.2 g、メタクリルアミド 15.2 g、メタノール 59.0 g、水 5.6 g、ジーテーブチルバーオキサイド 4.3 g およびオクチルメルカプタン 0.7 g を加え、攪拌下に 120 ℃ へ昇温し共重合を開始した。重合の進行とともに定量ポンプを用いてメタクリル酸メチル 40.0 g を 3.0 mL / 分の速度で 30 分間、2.5 mL / 分の速度で 40 分間、2.0 mL / 分の速度で 50 分間、1.5 mL / 分の速度で 60 分間、最後に 0.5 mL / 分の速度で 40 分間と変化させながら連続的に供給して共重合を 6 時間行った。

引き続き同一装置、同一温度でナトリウムメトキシド 1.1 g を含むメタノール溶液 5.0 mL を定量ポンプを用いて供給し攪拌下で 1.5 時間反応を行った。

反応終了後、オートクレーブのサンプリング用ノズルを用いて別の 2 エオートクレーブと配管で連結し、サンプリング用ノズルと配管部分をリボ

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 5
還元粘度 (dL / g)	0.49	0.43	0.34	0.38
グルタルイミド含有量 (モル%)	2.6	4.9	7.1	6.8
熱変形温度 (℃)	140	167	193	141
分解開始温度 (℃)	29.6	30.8	31.5	31.3
光透過程 (%)	8.9	9.0	8.7	8.9

ンヒーターで 120 ℃ に加热するとともに新たに連続したオートクレーブを N₂ ガスで 5 kg / cm² に加圧した。ポリマー溶液が入っているオートクレーブを N₂ ガスで 7 kg / cm² まで昇圧し、サンプリング用ノズルのバルブを開いてポリマー溶液を新たに連結したオートクレーブに移送した。系内の温度が 45 ℃ となった時に沈殿したポリマーを取り出し、メタノールで洗滌後 130 ℃ で一夜減圧乾燥を行い重合体を得た。

この反応生成物の赤外吸収スペクトル、¹H-NMR を測定したところ、赤外吸収スペクトルではグルタルイミドのイミド基にもとづく、3250 cm⁻¹、3100 cm⁻¹、1690 cm⁻¹ に見られ、さらに ¹H-NMR ではグルタルイミドプロトンのスペクトルが 1.0 ppm に、グルタルイミドのメチルプロトンが 1.25 ppm に見られ、グルタルイミド含有共重合体であることが確認された。また反応しなかったアミド基の吸収は 6.6 ppm に現われるはずであるが、検出されなかった。

また、¹³C-NMR ではカルボン酸のカルボニル炭

素の吸収は 180 ppm 付近に現われるはずであるが、検出されなかった。

比較例 1

実施例 1 と同じ装置を用い、メタクリル酸メチル 24.4 g、メタクリルアミド 13.1 g、メタノール 75.1 g、ジーテーブチルバーオキサイド 5.0 g およびオクチルメルカプタン 0.8 g を加え攪拌下に 120 ℃ へ昇温し共重合を開始し、そのまま、メタクリル酸メチルを供給することなく重合を 3 時間行った。

引き続き、同一装置、同一温度でナトリウムメトキシドを 1.0 g 含むメタノール溶液 5.0 mL を定量ポンプを用いて供給し攪拌下 1.5 時間反応を行った。反応終了後、系内の温度が 45 ℃ となつた時、沈殿したポリマーを取り出しメタノールで洗滌後 120 ℃ 一夜減圧乾燥を行い重合体を得た。

この反応生成物は赤外吸収スペクトル、¹H-NMR よりグルタルイミド含有重合体であることが確認され、熱変形温度も 159 ℃ と耐熱性に優れたも

のであったが、全光線透過率が58%と透明性に劣るものであった。

〔発明の効果〕

本発明によれば、アクリル系アミドとメタクリル酸メチルとから工業的有利に耐熱性に優れた透明なイミド化アクリル樹脂が得られる。この熱可塑性重合体は例えば弱電部品や工業部品特に車輛部品などの各種用途に好適に用いられる。

特許出願人 協和ガス化学工業株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成9年(1997)3月4日

【公開番号】特開平2-153904
 【公開日】平成2年(1990)6月13日

【年通号数】公開特許公報2-1540
 【出願番号】特願平1-188580

【国際特許分類第6版】

C08F 8/48 MHX
 22/40

【F I】

C08F 8/48 MHX 7442-4J
 22/40

手形を用意する

平成8年3月29日

特許庁長官 清川佑二殿

印

1. 事件の表示

特願平1-188580号

2. 発明の名称

新規なイミド化アクリル樹脂の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 企画市西岸1621番地
 (108)株式会社 クラレ
 代表取締役 松尾博人
 (東京連絡先)
 株式会社 クラレ 特許部
 電話 東京 03(3277)3182



5. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。
- (2) 明細書第4頁第7~8行を次のとおり訂正する。
 「一般式 $\text{CII}_2 = \text{CR}_1$ (Y) (式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、Y は CONHCR_2 を示す。ただし、 R_2 は水素原子。)」
- (3) 明細書第5頁第6行の「アクリル基アミドの」を削除する。
- (4) 明細書第5頁第9~10行を次のとおり訂正する。
 「一般式 $\text{CII}_2 = \text{CR}_1$ (Y) (式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、Y は CONHCR_2 を示す。ただし、 R_2 は水素原子。)」
- (5) 明細書第6頁下から第9行の「水素」を「水素原子」に訂正する。
- (6) 明細書第6頁下から第8行の「水素」を「水素原子」に訂正する。

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

羽版

特許請求の範囲

(1) 一般式 $\text{CH}_2 - \text{CR}_1 - (\text{Y})$ (式中、 R_1 は水素基またはメチル基を示し、 Y は CONHR_2 を示す。ただし、 R_2 は水素基、アルキル基、アリール基、アラカル基を示す。) で表わされるアクリル系アミドとメタクリル酸メチルとをメタノール溶液中でラジカル重合触媒の存在下に共重合するにあたり、アクリル系アミドに対して 0.5~1.0 モルのメタクリル酸メチルの一一部を予めアクリル系アミドと混合し、その残りを開始しながら共重合した後、均基性触媒の存在下でイミド化反応を行い、共重合体中のアクリル系アミド単位をグルタルイミド単位に実質的に完全に変換することを特徴とする新規なイミド化アクリル樹脂の製造法。

(2) 溶媒として、水を 30wt% 以下含有したメタノールを用いる、請求項 1 における新規なイミド化アクリル樹脂の製造法。

(3) アクリル系アミドの重合率を少なくとも 90 モル% 以上になるように重合反応を進めた後、イミド化反応を行う、請求項 1 または 2 における新規なイミド化アクリル樹脂の製造法。

(4) 重合温度を 80~150°C とする、請求項 1~3 における新規なイミド化アクリル樹脂の製造法。

(5) イミド化反応を 80~150°C で行う、請求項 1~4 における新規なイミド化アクリル樹脂の製造法。